

- Hatada, O. Vogl, *ibid.* **1991**, *113*, 6305; Poly( $\beta$ -pyrrole): P. Magnus, W. Danikiewicz, T. Katoh, J. C. Huffman, K. Folting, *ibid.* **1990**, *112*, 2465.  
[2] Y. Ito, E. Ibara, M. Murakami, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446.  
[3] 4: monoklin,  $P_2/a$ ,  $a = 25.287(8)$  Å,  $b = 24.423(8)$  Å,  $c = 15.842(7)$  Å,  $\beta = 93.52(3)^\circ$ ,  $V = 9766(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda(C_{\text{U}_{\text{K}}}) = 1.54178$  Å, Mac-Science-MXC3-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und durch Fourier-Synthese gelöst (CRYSTAN-Programm).  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.080$  für 8462 Reflexe [ $F_o > 4\sigma(F)$ ]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
[4] 6: UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 263 (73 500), 321 (35 500); MS:  $m/z$  1572.7 ( $\text{MH}^+$ ).  
[5] 7 wurde als Monomer gewählt, um eine bessere Löslichkeit des resultierenden Polymers in THF zu gewährleisten.  
[6] Quantenmechanische Berechnungen [8] an helicalem Poly(chinoxalin-2,3-diyli) zeigten, daß die CD-Banden (250 und 290 nm) dem helicalen Chromophor von 8 zuzuordnen sind.  
[7] Y. Ito, A. Ohnishi, H. Ohsaki, M. Murakami, *Synthesis* **1988**, 714.  
[8] Theoretische CD-Kurven für helicales Poly(chinoxalin-2,3-diyli) wurden mit der Excitonentheorie (R. W. Woody, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1977**, *12*, 181) unter Berücksichtigung eines längs der langen Moleküllachse polarisierten  $\pi-\pi^*$ -Übergangs des Modellverbindung 2-Butyl-5,6,7,8-tetramethylchinoxalin bei 252 nm berechnet. Details der CD-Spektrenanalyse werden später publiziert werden.

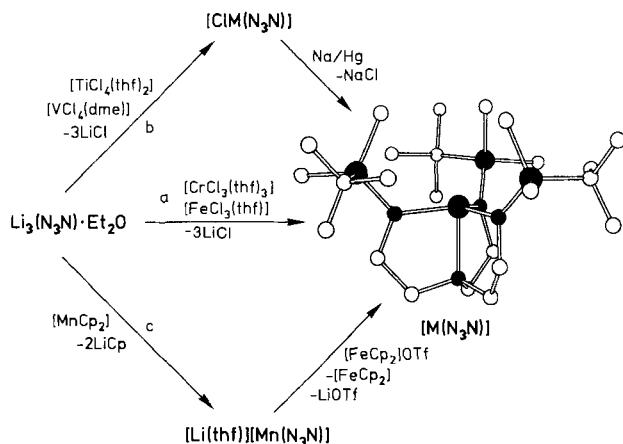
## Trigonal-monopyramidal $\text{M}^{\text{III}}$ -Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ; $\text{N}_3\text{N} = [(\text{iBuMe}_2\text{Si})\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$ \*\*)

Von Christopher C. Cummins, Jenny Lee,  
Richard R. Schrock\* und William M. Davis

Wir berichten hier über die Synthese einer Reihe ungewöhnlicher monopyramidaler Komplexe  $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{N}_3\text{N} = [(\text{iBuMe}_2\text{Si})\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2]_3\text{N}$ ), in denen die trigonal-monopyramidalen (TMP) Koordinationsgeometrie durch den Triamidoliganden erzwungen<sup>[1–4]</sup> und die freie axiale Koordinationsstelle durch sterisch anspruchsvolle Trialkylsilylsubstituenten abgeschirmt wird und bei denen es sich um die ersten Komplexe früher Übergangsmetalle mit TMP-Geometrie<sup>[5–7]</sup> handelt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, anorganische und metallorganische Komplexe von Metallen in relativ hohen Oxidationsstufen und mit ungewöhnlichen Substraten zu synthetisieren, unter anderem solche, die Distickstoff oder teilweise reduzierten Distickstoff ( $\text{N}_2\text{H}_x$ ) als Liganden enthalten<sup>[8, 9]</sup>. Ein möglicherweise wichtiger Aspekt der TMP-Geometrie ist die Verfügbarkeit dreier d-Orbitale ( $d_{xz}, d_{yz}$  und  $d_{z^2}$ ) für die Substratbindung. Eine analoge Situation findet man in Komplexen, die die  $\text{W}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3$ -Einheit enthalten<sup>[10]</sup>.

Die  $\text{M}^{\text{III}}$ -Zielmoleküle wurden nach einer von drei Methoden hergestellt (Schema 1), die alle von weißem, kristallinem und in Pentan löslichem  $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{N}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ausgehen<sup>[11]</sup>. Das Cr- (grün) und das Fe-Derivat (braun) wurden auf dem „direkten“ Weg a erhalten. Auf dem „Reduktionsweg“ b wurden zunächst der gelbe  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ - und der grünschwarze  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Monochlorokomplex<sup>[11]</sup> hergestellt und diese dann mit Natriumamalgam in Pentan<sup>[11]</sup> zum blauen (Ti) bzw. aquamarinblauen (V)  $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ -Komplex reduziert. Der „Oxida-

tionsweg“ c führte über eine rosafarbene, pentanlösliche und (in Analogie zum bekannten  $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ )<sup>[12]</sup> als  $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$  formulierte Verbindung, die aus Manganocen<sup>[13]</sup> erzeugt wurde, durch Oxidation mit  $[\text{FeCp}_2]\text{OTf}$  in kaltem Ether<sup>[14]</sup> zu grünschwarzem  $[\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$ . Alle  $\text{M}^{\text{III}}$ -Komplexe können in Gramm-Mengen hergestellt und leicht durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt werden<sup>[15]</sup>.



Schema 1. Methoden zur Synthese der Komplexe  $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ . a) Für  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ , b) für  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ , c) für  $\text{M} = \text{Mn}$ .

Die TMP-Geometrie wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{V}(\text{N}_3\text{N})]$  bestätigt<sup>[24]</sup> (Abb. 1 und Schema 1). Der Komplex ist nahezu  $C_3$ -symmetrisch mit V und dem apikalen Stickstoffatom auf der pseudodreizähligen Achse.

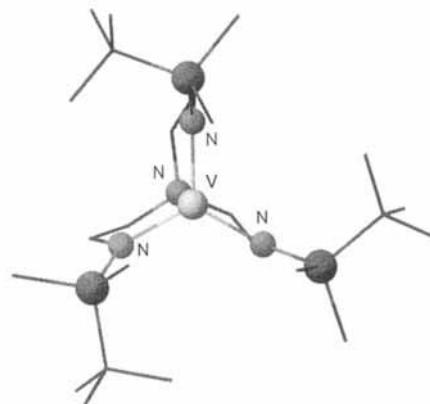


Abb. 1. Struktur von  $[\text{V}(\text{N}_3\text{N})] \cdot 0.5$  Toluol im Kristall.

Das Vanadiumatom ist aus der äquatorialen  $\text{N}_3$ -Ebene leicht in Richtung auf die freie Koordinationsstelle verschoben (um 0.16 Å), was zu einem mittleren  $\text{N}_{\text{eq}}\text{-V-N}_{\text{ax}}$ -Winkel von  $85.3^\circ$  führt. Der Mittelwert der  $\text{Si-N}_{\text{eq}}\text{-V-N}_{\text{ax}}$ -Diederwinkel beträgt  $12^\circ$ , und daher umschließen die  $\text{iBuMe}_2\text{Si}$ -Gruppen beinahe ideal die freie Koordinationsstelle. Ein Vergleich dieser Struktur mit der kürzlich für  $[\text{CIV}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}]$  ermittelten<sup>[11]</sup> ergibt verlängerte V-N<sub>Amd</sub>-Bindungen (Mittelwert 1.930 gegenüber 1.883 Å), was mit der Zunahme des Ionenradius beim Übergang von  $\text{V}^{\text{IV}}$  zu  $\text{V}^{\text{III}}$  (0.67 bzw. 0.78 Å) in Einklang ist, sowie eine verkürzte Bindung zwischen V und dem axialen Stickstoffatom (2.083 gegenüber 2.238 Å), wie es beim Fehlen eines Liganden in trans-Stellung auch zu erwarten ist. Eine vorläufige (bisher noch

[\*] Prof. Dr. R. R. Schrock, C. C. Cummins, J. Lee,  
Dr. W. M. Davis<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 9122827) und den National Institutes of Health (GM 31978) gefördert. C. C. C. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium.

nicht vollständig verfeinerte) Kristallstruktur des analogen Cr<sup>III</sup>-Komplexes offenbart eine gleichartige Koordinationsgeometrie.

Die [M(N<sub>3</sub>N)]-Komplexe sind alle high-spin-konfiguriert, wie ein Vergleich der gemessenen magnetischen Momente (Evans-Methode<sup>[16, 17]</sup>) mit den theoretischen reinen Spinwerten erkennen läßt (Tabelle 1). Die Ergebnisse von Exten-

Tabelle 1. Magnetische und ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-Daten der [M(N<sub>3</sub>N)]-Komplexe.

M	$\mu_{\text{eff}}$ [a]	$\mu_s$ [b]	$\delta_{\text{SiMe}_2} (\Delta v_{1/2})$ [c]
Ti	2.26(1)	1.73	5.25 (40)
V	3.08(2)	2.83	6.63 (750)
Cr	4.03(10)	3.87	43.36 (1400)
Mn	5.01(1)	4.90	38.40 (960)
Fe	5.95(5)	5.92	36.50 (1360)

[a] In Einheiten von  $\mu_B$ . Die Zahl in Klammern gibt  $\sigma$  für drei unabhängige Messungen an (mit  $10^{-2}$  zu multiplizieren). [b] Reine Spinwerte des für ein M<sup>III</sup>-Ion zu erwartenden magnetischen Moments in Einheiten von  $\mu_B$ . [c] Relativ zu internem C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H ( $\delta = 7.15$ ), Halbwertsbreiten in Hz.

ded-Hückel-Rechnungen mit der dreizähliglen Achse als z-Achse legen nahe, daß das d<sub>z2</sub>-Orbital ( $a$ ,  $\sigma^*$ ) energetisch in der Nähe des d<sub>x2-y2</sub>, d<sub>xy</sub>-Satzes ( $e$ ,  $\sigma^*$ ) liegt, während der d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>-Satz ( $e$ , nichtbindend) vergleichsweise tief liegt. Trotz ihres Paramagnetismus liefern alle Komplexe interpretierbare <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1 und *Experimentelles*), in denen die isotrope Verschiebung und die Signalbreite mit der Zahl der ungepaarten Spins erheblich zunehmen. Die IR-Spektren der fünf [M(N<sub>3</sub>N)]-Komplexe in Lösung sind sehr ähnlich, und die Verbindungen liegen in Pentan monomer vor (Signer-Methode<sup>[18]</sup>). Diese Daten lassen vermuten, daß alle fünf Spezies strukturell analog und im festen Zustand wie in Lösung monomer sind.

Daß trigonal-monopyramidal Komplexe zu ungewöhnlichen Substratanlagerungen führen können, wird durch die Beobachtung angedeutet, daß Kohlenmonoxid reversibel an [Ti(N<sub>3</sub>N)] bindet ( $\bar{v}_{\text{CO}} = 2003 \text{ cm}^{-1}$ ), eine Reaktion, die von einem Farbwechsel von Blau nach Grün und einer Verschiebung und Verbreiterung der dem Triamidoliganden zugeordneten <sup>1</sup>H-NMR-Signale begleitet wird. Uns ist kein weiteres Beispiel einer reversiblen Bindung von Kohlenmonoxid an ein d<sup>1</sup>-Metallzentrum bekannt<sup>[19]</sup>.

Wir erforschen auch weiterhin die Reaktionschemie von Komplexen aus Metallen der ersten Übergangsmetallreihe und dem N<sub>3</sub>N-Liganden, wollen darüber hinaus aber auch verwandte (RNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N-Liganden entwerfen, die stabil gegen protische Umgebungen sind, und N<sub>3</sub>N-Komplexe schwererer Metalle synthetisieren, insbesondere solche, die Ta, Mo oder W enthalten.

### Experimentelles

[Ti(N<sub>3</sub>N)]: In einen Kolben mit 40 mL Pentan wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Röhren [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] [20] (1.990 g, 5.959 mmol) und dann Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N) · Et<sub>2</sub>O (3.020 g, 5.198 mmol) gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung auf  $25^\circ\text{C}$  kommen und rührte sie noch 12 h. Dann wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung eines Teils des rohen orangefarbenen Filtrats zeigte nur die Anwesenheit von [CITi(N<sub>3</sub>N)] und damit eine weitgehend quantitative Reaktion. Das orangefarbene Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der feste gelborange Rückstand in wenig Pentan gelöst; das Produkt kristallisierte bei  $-40^\circ\text{C}$  als gelbe Nadeln (1.220 g in zwei Fraktionen 2.143 mmol, 41%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.447$  (t, CH<sub>2</sub>), 2.288 (t, CH<sub>2</sub>), 1.112 (s, tBu), 0.360 (s, SiMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 63.88$  (CH<sub>2</sub>), 51.93 (CH<sub>2</sub>), 27.71 (SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.08 (SiCMe<sub>3</sub>), –2.21 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); befriedigende C,H,N-Analyse. – Unter Röhren wurde zu einer Lösung von [CITi(N<sub>3</sub>N)] (760 mg, 1.335 mmol) in 15 mL Pentan Na/Hg (0.5proz. 17.369 g, 3.776 mmol Na) gegeben. Nach 72 h Röhren der Reaktionsmischung ließ man das graue Na/Hg/NaCl-Gemisch absetzen, dekantierte die blaue Lösung ab, filtrierte sie und befreite sie vom Lösungsmittel. Der kristalline Rückstand wurde in wenig Pentan gelöst; bei  $-40^\circ\text{C}$  bildeten sich blaue Kristalle (374 mg, 701  $\mu\text{mol}$ , 52%).

– <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 5.25$  ( $\Delta v_{1/2} = 40 \text{ Hz}$ , 18 H, SiMe<sub>2</sub>), 1.15 ( $\Delta v_{1/2} = 11 \text{ Hz}$ , tBu), –0.93 ( $\Delta v_{1/2} = 49 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>), –18.77 ( $\Delta v_{1/2} = 54 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>); Molmasse (in Pentan): ber. 533.88, gef. 504; befriedigende C,H,N-Analyse.

[V(N<sub>3</sub>N)]: In einen Kolben mit 250 mL Pentan wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Röhren [VCl<sub>4</sub>(dme)] [21] (2.791 g, 9.867 mmol) und dann Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N) · Et<sub>2</sub>O (5.000 g, 8.607 mmol) gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung auf  $25^\circ\text{C}$  kommen und rührte sie noch 14 h. Dann wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem blauschwarzen Filtrat entfernt. Der gummiartige Rückstand wurde in wenig Pentan gelöst und die Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man erhielt grünschwarze Kristalle (1.609 g), die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Mischung aus 28% [CIV(N<sub>3</sub>N)] (<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.77$  ( $\Delta v_{1/2} = 45 \text{ Hz}$ , SiMe<sub>2</sub>), 0.85 ( $\Delta v_{1/2} = 23 \text{ Hz}$ , tBu), –16.21 ( $\Delta v_{1/2} = 186 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>), –40.84 ( $\Delta v_{1/2} = 308 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>)) und 72% [V(N<sub>3</sub>N)] sind. Die Mischung wurde in Pentan gelöst (40 mL) und mit Na/Hg (0.5proz. 13.55 g, 2.945 mmol Na) behandelt. Nach 12 h Röhren der Reaktionsmischung ließ man das Na/Hg/NaCl-Gemisch absetzen, dekantierte die aquamarinblaue Pentanlösung ab, filtrierte sie und engte das Filtrat im Vakuum ein, worauf man einen kristallinen Rückstand erhielt, der in wenig Toluol gelöst wurde. Die Toluollösung wurde auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, worauf 1.148 g (2.138 mmol, 73%) [V(N<sub>3</sub>N)] kristallisierten. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.63$  ( $\Delta v_{1/2} = 750 \text{ Hz}$ , SiMe<sub>2</sub>), 1.93 ( $\Delta v_{1/2} = 190 \text{ Hz}$ , tBu), –19.83 ( $\Delta v_{1/2} = 1440 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>), –84.18 ( $\Delta v_{1/2} = 2600 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>); Molmasse (in Pentan): ber. 536.94, gef. 456; befriedigende C,H,N-Analyse.

[Cr(N<sub>3</sub>N)]: Unter Röhren wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer Aufschämmung von [CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] [22] (2.957 g, 7.892 mmol) in 80 mL Pentan Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N) · Et<sub>2</sub>O (4.000 g, 8.685 mmol) gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung auf  $25^\circ\text{C}$  kommen und rührte sie noch 48 h. Dann wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in wenig Pentan gelöst. Die Pentanlösung wurde auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, worauf 1.639 g grünes [Cr(N<sub>3</sub>N)] (3.047 mmol, 44%) kristallisierten. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.63$  ( $\Delta v_{1/2} = 750 \text{ Hz}$ , SiMe<sub>2</sub>), 1.93 ( $\Delta v_{1/2} = 190 \text{ Hz}$ , tBu), –19.83 ( $\Delta v_{1/2} = 1440 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>), –84.18 ( $\Delta v_{1/2} = 2600 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>); Molmasse (in Pentan): ber. 538.00, gef. 531.

[Mn(N<sub>3</sub>N)]: Unter Röhren wurde zu einer Lösung von [MnCp<sub>2</sub>] [13] (1.593 g, 8.606 mmol) in 30 mL THF festes Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N) · Et<sub>2</sub>O (5.000 g, 8.607 mmol) portionsweise über 1 min hinweg gegeben. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 125 mL Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde über Celite filtriert, um das LiCp zu entfernen (89% Ausbeute an LiCp, <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta = 6.430$  (s)), und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus wenig Ether/Pentan umkristallisiert und lieferte in zwei Fraktionen 3.235 g hellrosa Kristalle von [Li(thf)][Mn(N<sub>3</sub>N)] (5.218 mmol, 61%). Zu einer Lösung von [Li(thf)][Mn(N<sub>3</sub>N)] (750 mg, 1.210 mmol) in Ether wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Röhren festes [FeCp<sub>2</sub>]OTf [14] (405 mg, 1.210 mmol) gegeben; die Farbe änderte sich rasch nach dunkelgrün. Man ließ die Reaktionsmischung auf  $25^\circ\text{C}$  kommen und rührte sie noch 2 h. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 mL Pentan extrahiert, LiOTf abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Ferrocen wurde durch Sublimation bei Raumtemperatur an einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Kühlfinger über einen Zeitraum von 5 h (0.05 Torr) entfernt. Der verbleibende grünschwarze Feststoff wurde in wenig Pentan aufgenommen und die Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt 336 mg grünschwarze Kristalle (621  $\mu\text{mol}$ , 51%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 38.40$  ( $\Delta v_{1/2} = 960 \text{ Hz}$ , SiMe<sub>2</sub>), 0.02 ( $\Delta v_{1/2} = 316 \text{ Hz}$ , tBu); Molmasse (in Pentan): ber. 540.94, gef. 552; befriedigende C,H,N-Analyse.

[Fe(N<sub>3</sub>N)]: Zu einer Lösung von Li<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>N) · Et<sub>2</sub>O (3.04 g, 5.233 mmol) in 70 mL THF wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Röhren [FeCl<sub>3</sub>(thf)] [23] (1.226 g, 5.233 mmol) auf einmal gegeben. Man ließ die Reaktionsmischung auf  $25^\circ\text{C}$  kommen und rührte sie noch 3 h. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Pentan extrahiert. Das Extrakt wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in wenig Pentan gelöst und die Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt in zwei Fraktionen 1.347 g braune Mikrokristalle (2.486 mmol, 48%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 36.50$  ( $\Delta v_{1/2} = 1360 \text{ Hz}$ , SiMe<sub>2</sub>), 13.90 ( $\Delta v_{1/2} = 646 \text{ Hz}$ , tBu); Molmasse (in Pentan): ber. 541.85, gef. 556.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5415]

### CAS-Registry-Nummern:

[Ti(N<sub>3</sub>N)], 143924-27-0; [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>], 31011-57-1; [CITi(N<sub>3</sub>N)], 143924-28-1; [V(N<sub>3</sub>N)], 143924-29-2; [VCl<sub>4</sub>(dme)], 17035-16-4; [CIV(N<sub>3</sub>N)], 143924-30-5; [Cr(N<sub>3</sub>N)], 143924-31-6; [CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>], 10170-68-0; [Mn(N<sub>3</sub>N)], 143924-32-7; [C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Mn], 73138-26-8; [Li(thf)][Mn(N<sub>3</sub>N)], 143924-34-9; [Fe(N<sub>3</sub>N)], 143924-35-0; [FeCl<sub>3</sub>(thf)], 36470-52-7; [V(N<sub>3</sub>N)], 0.5 Toluol, 143924-36-1.

- [1] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452.
- [2] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, *8*, 2772.
- [3] W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275.
- [4] A. A. Naiini, W. M. P. B. Mengen, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5009.
- [5] C. Mealli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 886.
- [6] K. D. Karlin, P. L. Dahlstrom, J. R. Hyde, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 906.
- [7] J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vásquez, F. Vögtle, P. M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1331.

- [8] R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 725.  
[9] S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4105.  
[10] T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1985.  
[11] K. J. Covert, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4565.  
[12] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584.  
[13] G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 95.  
[14] R. R. Schrock, L. G. Sturgeoff, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2801.  
[15] Wegen der extremen Luftempfindlichkeit der  $[M(N_3)_N]$ -Komplexe liefern die Elementaranalysen bei  $[Cr(N_3)_N]$  und  $[Fe(N_3)_N]$  bisher noch keine befriedigenden Ergebnisse.  
[16] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.  
[17] S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169.  
[18] E. P. Clark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1941**, *13*, 820.  
[19] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335.  
[20] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.  
[21] B. E. Bridgland, G. W. A. Fowles, R. A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 383.  
[22] J.-H. So, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1592.  
[23] L. S. Brenner, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 652.  
[24] Datensammlung bei  $-72^{\circ}C$  auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator, 8416 Reflexe bis  $2\theta = 54.9^{\circ}$  gemessen, davon 8057 unabhängig ( $R_{int} = 0.032$ ), äquivalente Reflexe zusammengefaßt. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Der letzte Kleinst-Quadrat-Verfeinerungscyclus mit voller Matrix wurde mit 5784 beobachteten Reflexen ( $I > 3.00\sigma(I)$ ) und 326 Parametern durchgeführt und konvergierte (größter Parametershift  $< 0.009$  esd) zu  $R = 0.060$  und  $R_w = 0.063$ . Die endgültige Differenz-Fourier-Karte wies keine chemisch signifikanten Elektronendichten mehr auf. Die Kristalldaten sind  $a = 13.084(2)$ ,  $b = 13.089(2)$ ,  $c = 13.194(2)$  Å,  $\alpha = 60.08(1)$ ,  $\beta = 64.78(1)$ ,  $\gamma = 72.88(1)^{\circ}$ ,  $V = 1762(1)$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56535, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

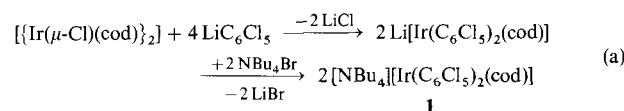
## Ein paramagnetischer, einkerniger metallorganischer Iridium(II)-Komplex: $[Ir(C_6Cl_5)_2(cod)]^{**}$

Von Maria P. García\*, M. Victoria Jiménez, Luis A. Oro,  
Fernando J. Lahoz und Pablo J. Alonso

Iridium- und Rhodiumkomplexe mit der Metall-Elektronenkonfiguration d $^7$  sind insbesondere als monomere Verbindungen sehr selten<sup>[1]</sup>; vor kurzem wurden einige paramagnetische, einkernige Rhodium(II)-Komplexe beschrieben<sup>[2]</sup>, in der Iridiumchemie gibt es aber nur sehr wenige Berichte über entweder nicht isolierte, elektrolytisch erzeugte<sup>[3]</sup> oder isolierte, aber nur bezüglich ihres Magnetismus untersuchte<sup>[4]</sup> Verbindungen dieser Art. Soweit uns bekannt ist, sind bisher nur zwei paramagnetische, einkernige Ir $^{II}$ -Koordinationsverbindungen, die quadratisch planaren Komplexe *trans*-[Ir(*i*Bu<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>XO)<sub>2</sub>], X = H, CH<sub>3</sub>, strukturell charakterisiert worden<sup>[5]</sup>.

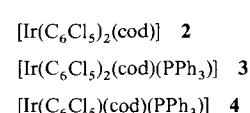
Seit einigen Jahren gilt unser Interesse unter anderem der Chemie von Pentafluorphenyl-Derivaten des Rhodiums, und wir haben über die Synthese des Anions  $[Rh(C_6F_5)_5]^{2-}$  berichtet<sup>[6]</sup>. Ausgehend von dieser Verbindung gelang uns die Synthese neutraler<sup>[7]</sup> und anionischer<sup>[8]</sup> ein- und zweiatomiger Rhodium(III)-Komplexe. Wir haben diese Untersuchungen jetzt auf den Pentachlorphenylliganden ausgedehnt in der Erwartung, daß er, der die für Platin ungewöhnliche Oxidationsstufe + III stabilisieren kann<sup>[9]</sup>, auch die Synthese von Rhodium(II)- und Iridium(II)-Komplexen ermöglichen sollte. Wir berichten nun über den ersten vollständig charakterisierten metallorganischen Ir $^{II}$ -Komplex, eine Ir $^{II}$ -Verbindung, die ausschließlich Ir-C-Bindungen aufweist.

Der nach Gleichung (a) erhaltene, erstaunlich stabile Iridium(II)-Komplex **1** (cod = 1,5-Cyclooctadien) reagiert bei Raumtemperatur mit in Dichlormethan gelöstem Iod (Ver-



hältnis 1:1) oder bei  $-10^{\circ}C$  mit Silberperchlorat (1:1) zu einem in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton nahezu unlöslichen, braunen Feststoff, der als einkerniger Iridium(II)-Komplex **2** identifiziert wurde. Die Reaktion von **1** mit [Ph<sub>3</sub>PAgOCIO<sub>3</sub>] (1:1) in Tetrahydrofuran führt zur Bildung des fünffach koordinierten Komplexes **3**. Dieser Komplex ist sehr instabil: In Lösung bildet sich daraus der Iridium(II)-Komplex **4**, der anhand seiner spektroskopischen (IR, NMR und MS) und elementar-analytischen Daten identifiziert wurde.

Die Oxidation von **1** zu **2** ist auch elektrochemisch möglich.



Wird eine orange Lösung von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mM) einer steigenden Spannung ( $-1$  bis  $+1$  V mit einem Vorschub von  $0.1$  V s $^{-1}$ ) ausgesetzt, so beobachtet man eine Oxidationswelle bei  $0.054$  V (Abb. 1). Der Reduktionspeak erscheint

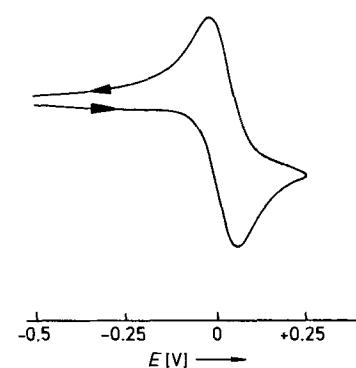


Abb. 1. Cyclovoltammogramm einer Lösung von  $0.50$  mM **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] bei Raumtemperatur, Vorschub =  $0.1$  Vs $^{-1}$ , Pt-Elektrode.

bei  $-0.021$  V. Der Wert  $E_p^{ox} - E_p^{red}$  von  $0.07$  V und das Verhältnis  $i_s/i_a$  (1/1) zeigen, daß der Prozeß reversibel und diffusionskontrolliert abläuft. Auch die Reduktion von Komplex **2** und die anschließende Reoxidation wurden cyclovoltammetrisch untersucht. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnten jedoch keine  $0.50$  mM Lösungen hergestellt werden. Dennoch waren bei gleichen Aufnahmebedingungen die Reduktions- und Oxidationspotentiale ausgehend

[\*] Dr. M. P. García, Dipl.-Chem. M. V. Jiménez, Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.  
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. P. J. Alonso  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C. (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der D.G.I.C.Y.T. (Dirección General de Investigación Científica y Técnica) gefördert (Proyectos PB 880386 und PB 870289).